

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097365

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

C08K 3/00

C23C 16/02

C23C 16/24

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-289879

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.2000

(72)Inventor : ANAMI KATSUMASA
MAKINO TOMONORI
KAJIMOTO ATSUSHI(54) INSULATING SUBSTRATE FOR THIN-FILM POLYCRYSTAL SILICON SOLAR BATTERY,
AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an insulating substrate for a thin-film polycrystal silicon solar battery, capable of improving the efficiency of photoelectric exchange by forming a texture structure on the surface of a silicone-based resin layer, and having excellent flexibility and heat resistance.

SOLUTION: This insulating substrate for the thin-film polycrystal silicon solar battery is obtained by forming the silicone-based resin layer obtained by compounding 5-30 wt.% inorganic filler having 3-300 nm average particle diameter with a silicone-based resin obtained by adding an alkyl group, an alkenyl group, a phenyl group or the like as a side chain to a main skeleton consisting of Si-O-Si bond, on the surface of a metal substrate, and has the surface roughness of the silicone-based resin layer regulated so that the Rmax may be 0.3-1.5 μm . Silica, titanium oxide, alumina or the like is used as the inorganic filler.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-97365
(P2002-97365A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/02		C 2 3 C 16/02	5 F 0 5 1
16/24		16/24	
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	H
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-289879(P2000-289879)	(71) 出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22) 出願日	平成12年9月25日 (2000.9.25)	(72) 発明者	阿波 克全 千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼 株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	牧野 智訓 千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼 株式会社技術研究所内
		(74) 代理人	100092392 弁理士 小倉 亘
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板及びその製造方法

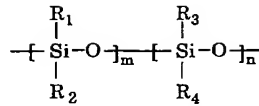
(57) 【要約】

【目的】 シリコン系樹脂層の表面にテクスチャー構造をつけることにより光電変換効率を向上させ、可撓性、耐熱性にも優れた薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板を提供する。

【構成】 この薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板は、Si-O-Si結合を主骨格とし、アルキル基、アルケニル基、フェニル基等が側鎖として付加されたシリコン系樹脂に平均粒径3~300nmの無機充填材を5~30質量%配合したシリコン系樹脂層が金属基板の表面に形成され、シリコン系樹脂層の表面粗さがR_{max}:0.3~1.5μmに調整されている。無機充填材には、シリカ、酸化チタン、アルミナ等が使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式



ただし、 R_1, R_2 ：アルキル基、アルケニル基又はフェニル基
 R_3, R_4 ：フェニル基
 $m < n$

で表される $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を主骨格とするシリコン系樹脂に平均粒径 $3 \sim 300 \text{ nm}$ の無機充填材が $5 \sim 30$ 質量%の割合で配合されたシリコン系樹脂層が金属基板の表面に形成されており、該シリコン系樹脂層の表面粗さ R_{max} ： $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ に調整されていることを特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板。

【請求項 2】 シリカ、酸化チタン、アルミナの 1 種又は 2 種以上を無機充填剤として使用する請求項 1 記載の薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、絶縁性に優れ、テクスチャー効果によって高い光電変換効率を示す薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 環境負荷の少ない太陽電池は、クリーンな石油代替エネルギーとして大きな期待が寄せられている。これまで各種の太陽電池が開発されているが、主流はシリコン半導体であり、バルク型と薄膜型に二分される。バルク型の単結晶シリコン、多結晶シリコンは、シリコンの使用量が大きく、原料の調達価格が半導体の生産動向に大きく左右される虞がある。これに対し、薄膜型の代表であるアモルファスシリコンは、半導体層が約 $1 \mu\text{m}$ 程度と薄いため、シリコンの使用量が少なく、省資源、省エネルギーでの製造で低コスト化が可能である。しかし、バルク型の単結晶シリコン、多結晶シリコンを用いた太陽電池と比較すると、光電変換効率が低い。

【0003】 アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率を高めるため、アモルファスシリコンが形成される下部電極や基板に関する改良が従来から種々提案されている。たとえば、下部電極を凹凸のある表面形態（テクスチャー構造）にすると入射光が下部電極表面で多重散乱反射し、効率よく電力に変換される（特開平 3-62974 号公報）。また、金属基板上に絶縁性微粒子を分

散させた有機シリケートを塗布し、絶縁皮膜自体をテクスチャー構造にすることによっても光電変換効率が向上する（特許登録第 2663414 号明細書）。

【0004】 ところで、太陽電池の普及が最も期待される住宅用太陽光発電システムを用いた屋根一体型の太陽電池を想定すると、波形状等に加工作できるフレキシブルな金属基板の使用が望ましい。金属基板は、ガラス板に比較して可撓性に優れ、樹脂フィルムにない耐熱性をもつことが長所である。

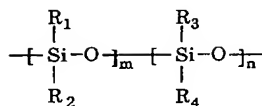
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率を高めるために下部電極や絶縁皮膜にテクスチャー構造をつけた場合でも、光電変換効率が最大 9.5% 程度に過ぎず、更に高効率の薄膜型太陽電池の開発が要望されている。そこで、薄膜型の長所である低コスト化を活かしつつ、高効率化が期待できる薄膜多結晶シリコン太陽電池が注目され、開発が進められている。薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造過程でシリコンを基板に堆積する際の加熱温度を、従来のアモルファスシリコン堆積時の温度 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ に比較して高温の $500 \sim 550^\circ\text{C}$ に設定すると、堆積したシリコンが多結晶化し光電変換効率が向上する。しかし、現状の薄膜多結晶シリコン太陽電池の光電変換効率は 12% 程度であり、単結晶シリコン太陽電池（ 18% ）、多結晶シリコン太陽電池（ 15% ）の光電変換効率に比較すると依然として低い値である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、可撓性、耐熱性に優れた絶縁金属板の長所を活用しながら、絶縁金属板上に設けた絶縁層の表面粗さを調整することにより、テクスチャー効果によって高い光電変換効率を呈する薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板を提供することを目的とする。

【0007】 本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板は、その目的を達成するため、一般式



ただし、 R_1, R_2 ：アルキル基、アルケニル基又はフェニル基
 R_3, R_4 ：フェニル基
 $m < n$

で表される $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を主骨格とするシリコン系樹脂に平均粒径 $3 \sim 300 \text{ nm}$ の無機充填材が $5 \sim 30$ 質量%の割合で配合されたシリコン系樹脂層が金属基板の表面に形成されており、該シリコン系樹脂層の表面粗さ R_{max} ： $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ に調整されていることを特徴とする。

【0008】無機充填材としては、シリカ、酸化チタン、アルミナの1種又は2種以上が使用される。金属基板には、ステンレス鋼板、普通鋼板、溶融アルミニウムめっき鋼板、溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板、アルミニウム板、銅板等が使用される。シリコン系塗料の塗布に先立って、水洗、湯洗、アルカリ又は有機溶剤による脱脂、酸洗、塗布型クロメート処理等の前処理を金属基板に施しておくことが好ましい。

【0009】

【作用】本発明に従った薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板は、金属板表面に形成されたシリコン系樹脂層を絶縁皮膜とし、シリコン系樹脂層の表面粗さを R_{max} ： $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ に調整している。表面粗さ R_{max} の調整によってシリコン系樹脂層に入射する太陽光の多重散乱が促進され、斜め方向の進行によって実効的な光路長も長くなるテクスチャー効果が発現し、凹凸がほとんどないシリコン系樹脂層に比較して著しく高い光電変換効率が得られる。シリコン系樹脂層にテクスチャー構造を付けることによって光電変換効率を向上させること自体は、特許登録第2663414号明細書でも開示されているところであるが、ここで使用されているシリコン系樹脂は $500 \sim 550^\circ\text{C}$ の高温加熱によって熱分解するため、薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板用の絶縁皮膜としては不適である。

【0010】この点、本発明で使用するシリコン系樹脂は、前掲した構造式に示すように $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を主骨格としており、無機質充填材に対して分散性、親和性に優れている。分解温度（約 420°C ）以上に加熱されると徐々に分解してシリカに変化するが、残存するシリカは無機質充填材と互いに結合し強固な塗膜を形成する。しかも、ヒートクラックを防止する程度の柔軟性があり、塗膜の結合全体に対する無機結合の比率が高いために熱安定性にも優れており、複合酸化物の添加によって塗膜全体の無機結合比率が高められ、完全無機化に近づいた皮膜になっている。

【0011】そのため、形成された絶縁皮膜は全体的に熱安定性が向上し、 500°C 程度に加熱しても熱分解に

よって発生するガス量が低減される。実際、熱重量分析により絶縁皮膜の重量減少を測定しても、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱したときの 500°C での重量減少量が 5% 以下に留まり、熱分解で発生するガスによる悪影響がみられない。したがって、安定した特性を呈する絶縁皮膜となり、しかもテクスチャー構造によって光電変換効率が向上する。

【0012】

【実施の形態】本発明で使用するシリコン系樹脂は、前掲の一般式で表される $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を主骨格にし、側鎖の有機結合と無機系顔料の添加により柔軟性を付与している。側鎖に導入される基としては、熱的安定性を考慮すると側鎖全てを耐熱性に優れたフェニル基とすることが考えられるが、下地金属と塗膜との密着性を確保する上で焼付け時に結合が切れる低級アルキル基が必要となるため、側鎖の一部にアルキル基、アルケニル基が結合した樹脂が使用される。シリコン系樹脂に対し平均粒径 $3 \sim 300 \text{ nm}$ の無機充填材が $5 \sim 30$ 質量%の割合で配合される。無機充填材としては、耐熱性に優れ、比較的安価なシリカ、酸化チタン、アルミナ等が使用される。無機充填材の粒子径は、アスペクト比の大きな鱗片状や繊維状よりも、先鋭なエッジのない球状に近いものが好ましい。

【0013】無機充填材の配合によって絶縁皮膜の表面に微細な凹凸が生じるが、高い光電変換効率を発現するテクスチャー構造に必要な微細な無機充填材の凝集形態を得るため、シリコン系樹脂に分散される無機充填材の平均粒径を $3 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲に規制している。平均粒径が 3 nm に満たない無機充填材の粒子径では凝集力が大きすぎるため、シリコン系樹脂層の表面に生じる凹凸が極端に大きくなり、薄膜多結晶シリコン層の膜切れ現象が生じやすくなり、上部電極と下部電極との接触に起因する短絡が発生する。逆に、平均粒径が 300 nm を超える無機充填材の粒子径では、粒子相互間の凝集力が小さいものの、粒子自体の径が大きすぎるため、僅かな凝集でもシリコン系樹脂層の表面凹凸が比較的なだらかな形状で大きくなり、薄膜多結晶シリコン層に厚みムラが生じる結果として光電変換効率が低下する。

【0014】シリコン系樹脂に対する無機充填材の配合量は、高い光電変換効率を発現するテクスチャー構造を形成するため $5 \sim 30$ 質量%の範囲に調整される。 5 質量%未満の配合量では粒子の絶対量が不足し、シリコン系樹脂層の表面が全体的に凹凸形状を形成できず、

目標とするテクスチャー構造が得られない。また、シリコン堆積時の加熱によってシリコン系樹脂層にヒートクラックが発生する虞がある。逆に30質量%を超える過剰量の無機充填材を配合すると、粒子が過度に凝集し、シリコン系樹脂層につける凹凸が極端に大きくなり、薄膜多結晶シリコン層が膜切れしやすくなる。

【0015】このようにシリコン系樹脂に配合する無機充填材の平均粒径及び配合量を規制することにより、薄膜多結晶シリコンの成膜条件に拘らず、金属基板の表面に形成されるシリコン系樹脂層の表面粗さが

$R_{max} : 0.3 \sim 1.5 \mu m$ に調整される。表面粗さが $R_{max} : 0.3 \sim 1.5 \mu m$ と大きなシリコン系樹脂層であっても微視的には緩やかな凹凸によって表面が形成されているため、薄膜多結晶シリコン層に膜切れが生じることなく表面凹凸に起因するテクスチャー構造が発現する。

【0016】シリコン系樹脂層は、乾燥膜厚が $0.5 \sim 20 \mu m$ となるように調節することが好ましい。 $0.5 \mu m$ 未満の膜厚では、ピンホール等の欠陥に起因した未塗装部分が生じるため、テクスチャー構造が形成されず光電変換効率の低い部分が発生する。逆に $20 \mu m$ を超える膜厚では、大量の塗料を消費するばかりでなく、金属基板に対するシリコン系樹脂層の密着性が低下しやすくなる。シリコン系樹脂に無機充填材を配合して調製したシリコン系塗料は、ロールコート法、カーテンフローコート法等で金属基板に塗布され、 $300 \sim 400^\circ C \times 30 \sim 200$ 秒で金属基板に焼き付けられる。この焼付け条件のため、通常のプレコート鋼板連続塗装設備を使用でき、薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板の製造コストが低減される。

【0017】

【実施例】板厚 $0.30 mm$ 、表面粗さ $R_{max} : 0.12 \mu m$ のSUSステンレス鋼板を金属基板として使用した。金属基板を脱脂し、表1に示すシリコン系樹脂塗料を乾燥膜厚が $10 \mu m$ となる塗布量で塗布した後、3

$80^\circ C \times 120$ 秒で焼き付けた。シリコン系樹脂層が形成されたステンレス鋼板を薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板として使用し、次の工程で太陽電池を作製した。

【0018】 $35 mm$ 角の基板表面に金属アルミニウムを蒸着して下部電極を形成した後、下部電極上に加熱温度 $550^\circ C$ で薄膜多結晶シリコン層をプラズマCVD法で形成した。次いで、薄膜多結晶シリコン層をマスキングした後、酸化インジウムをスパッタリングし、 $10 mm$ 角の透光性上部電極9個を薄膜多結晶シリコン層の上に設けた。上部電極形成後、上部電極から下部電極までをレーザー切断し、9個のセルに分割した。次いで、ボンディングにより9個のセルと直列接続し、一つのモジュールを形成した。

【0019】得られた各太陽電池モジュールについて、ソーラシミュレータ（山下電装株式会社製）を用いて光電変換効率を測定した。表1の測定結果にみられるように、本発明に従って製造した薄膜多結晶シリコン太陽電池は、 $14 \sim 15\%$ と高い光電変換効率を示した。これに対し、無機充填材を含まない比較例7は、従来の薄膜多結晶シリコン太陽電池の光電変換効率と同程度の 12% であった。また、平均粒径 $1 nm$ の無機充填材を使用した比較例8、10では、薄膜多結晶シリコン層の膜切れに起因した短絡が生じた。他方、平均粒径 $300 nm$ を超える無機充填材を配合した比較例9、11、12では、薄膜多結晶シリコン層の厚みムラに起因して従来と同程度の低い光電変換効率を示した。

【0020】この対比から明らかなように、シリコン系樹脂に平均粒径 $3 \sim 300 nm$ の無機充填材を $5 \sim 30$ 質量%配合することにより、光電変換効率向上に有効なテクスチャー構造をもつシリコン系樹脂層が金属基板の表面に形成され、薄膜多結晶シリコン層に膜切れが生じることなく、従来の薄膜多結晶シリコン太陽電池に比較して光電変換効率が改善されることが確認された。

【0021】

表 1 : シリコン系樹脂に添加した無機充填剤と光電変換効率との関係

試験 No.	無 機 充 填 剤			表面粗さ (R_{\max} : μm)	光電変換効率 (%)	区 分
	種類	平均粒径 (nm)	配合量 (%)			
1	シリカ	5	10	0.5	14	本 発 明 例
2	シリカ	10	30	1.2	15	
3	シリカ	20	20	1.0	15	
4	酸化チタン	100	30	1.1	15	
5	酸化チタン	25	20	0.8	14	
6	アルミナ	200	20	1.2	14	
7	なし	—	—	0.3	12	比 較 例
8	シリカ	1	30	1.8	短絡	
9	シリカ	400	10	1.6	12	
10	酸化チタン	1	30	1.9	短絡	
11	酸化チタン	500	20	1.7	12	
12	アルミナ	600	10	2.0	11	

【0022】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池用絶縁基板は、平均粒径3～300nmの微細な無機充填材を分散させたシリコン系樹脂層を金属基板の表面に形成している。シリコン系樹脂層は、巨視的には緩やかな凹凸、微視的には無数の凹凸が無機充填材粒子の凝集体で付けられた表面になっているので、シリコン系樹脂層の上に積層される薄膜多結晶シリコン層に膜切れが生じることなく、入射光の多

重散乱反射に有効なテクスチャー構造をもつ。しかも、無機結合（Si—O結合）比率の高いシリコン系樹脂を使用していることから比較的熱安定性に優れ、更に無機充填材の添加によって塗膜全体の無機結合比率が上がり、完全無機化に近いシリコン系樹脂層が形成される。したがって、500～550℃の高温加熱を必要とする薄膜多結晶シリコンの製膜時においても熱分解が生じがたく、優れた耐熱性が維持される。

フロントページの続き

(72)発明者 梶本 淳
千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CP031 DE136 DE146 DJ016
FD016 GQ00
4K030 BA29 BB03 BB12 CA02 DA02
FA01 HA03 HA04 LA16
5F051 AA03 GA02 GA03 GA06 GA11